Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze der aromatischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg im Breisgau

eingereicht von

Hermann Reinherz

im Jahre 1883.

Karlsruhe,
Druck von A. H. Dillinger („Badischer Landesbote".)

Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze der aromatischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg im Breisgau

eingereicht von

Hermann Reinherz

im Jahre 1883.

Karlsruhe,
Druck von A. H. Dillinger („Badischer Landesbote".)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0190

Vorliegende im chemischen Laboratorium des Grossherzoglichen Polytechnikums zu Karlsruhe ausgeführte Arbeit, wurde auf Veranlassung des Herrn Hofraths Professor Dr. Karl Birnbaum, Vorstand der chemischen Schule, im Anschluss an frühere hier durchgeführte ähnliche Untersuchungen unternommen.

Mit Vergnügen erfülle ich die angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für das geneigte Wohlwollen, mit welchem er mich während meiner hiesigen Studienzeit unausgesetzt beehrt hat, öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen,

Seinen theueren Eltern

gewidmet von

ihrem dankbaren Sohne.

Als im Jahre 1807 Humphry Davy mit Hilfe der Volta'schen Säule die wichtige Entdeckung machte, dass die Alkalien, welche bis dahin als einfache Körper galten, zerlegbar seien, wurden der Wissenschaft neue Bahnen eröffnet. Die Alkalien und Erden wurden dadurch als Oxyde, d. h. als Verbindungen der betreffenden Metalle mit Sauerstoff erkannt und die anorganische Chemie mit mehreren neuen Körpern, wie Kalium, Natrium, Calcium u. s. w. bereichert. Später wurden auch die Lösungen der Alkalisalze durch den elektrischen Strom zerlegt. Die hierbei gemachten Beobachtungen sind folgende: am positiven Pole scheidet sich die Säure nebst Sauerstoff, am negativen das Metall oder Wasserstoff, ab. So geht die Zersetzung des schwefelsauren Natrons in der Weise vor sich, dass am negativen Pole das Natrium, am positiven die hypothetische Verbindung SO_4 abgeschieden wird. Diese letztere ist aber im freien Zustande nicht existenzfähig und zerfällt in dem Momente des Freiwerdens in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, und Schwefelsäure, welche in Lösung bleibt. Das am negativen Pole frei werdende Natrium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und bildet Natron, während dafür ein Aequivalent Wasserstoff als Gas entweicht. Unter ganz ähnlichen Verhältnissen geht auch die Zersetzung der anderen Alkalisalze vor sich.

Von nicht geringerer Bedeutung als für die anorganische Chemie ist die Electrolyse für die organische Chemie geworden. Zunächst war es Kolbe*), welcher Ausgangs der vierziger Jahre organische Verbindungen der Electrolyse unterwarf. Kolbe fand, dass die einbasischen fetten Säuren**) unter ganz bestimmten Bedingungen, von welchen concentrirte Lösung des neutralen Alkalisalzes, mässige Stromstärke, möglichst geringe Entfernung der Elektroden von einander bei grosser Oberfläche und nicht zu hohe Temperatur hauptsächlich zu nennen sind, durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt werden, dass am negativen Pole nur Wasserstoff, am positiven dagegen Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff als Hauptprodukte sich abscheiden. So gab z. B. Valeriansäure Butyl, Wasserstoff und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_5 H_{10} O_2 = CO_2 + H + C_4H_9.$$

Ein gleiches Resultat gab die Elektrolyse der Milchsäure und Bernsteinsäure, welche neben Kohlensäure Aldehyd (und H?) resp. Aethylen lieferten***).

Kolbe ist der Ansicht, dass die Bildung dieser secundären Produkte am positiven Pole durch den Sauerstoff des als Lösungsmittel benutzten Wassers verursacht werde, während Kekulé der Meinung ist, dass die Oxydation am positiven Pole vom Sauerstoff des Säurerestes herrühre, welcher Reaction das Zerfallen des Salzes in Metall und Sauerstoff vorangehe.

---

*) Vgl. Untersuchungen Kolbe's Jahresb. d. Chem. 1867, 380.

**) Kolbe. Jahresberichte d. Chem 1847/48, 558.
Jahresberichte d Chem. 1849, 335.
Ann. Chem. Pharm. LXIX, 279.
Vgl. auch A. Brester. Jahresb. d. Ch. 1866, 56 (Electrolyse der fetten Säuren, der Weinsäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, des Zuckers etc.)

***) Kolbe. Jahresberichte d. Chem. 1860, 245.
Ann. Chem. Pharm. CXIII, 242.
Vgl. auch Kekulé. Jahresb. d. Chem. 1864, 374.
Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 79.

Bourgoing hat durch zahlreiche Versuche das Gesetz, nach welchem die Electrolyse der organischen Säuren erfolgt, zu ermitteln gesucht *) und ist zu folgenden allgemeinen, mit den Ansichten Kekulé's übereinstimmenden Resultaten gelangt: es findet keine Wasserzersetzung statt; das Wasser spielt bei diesen Vorgängen nur die Rolle eines Lösungsmittels oder es verbindet sich mit anderen Atomgruppen. Die Wirkungsweise des elektrischen Stromes auf organische und unorganische Säuren und deren Salze ist eine gleiche. Am negativen Pole wird das Metall oder Wasserstoff, am positiven der ungesättigte Säurerest abgeschieden, welcher dort in Anhydrid und Sauerstoff zerfällt. Als secundäre Reaction ist zu betrachten: die Oxydation der Gruppe: $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix} > O$ des Anhydrids durch den vom Säurerest stammenden Sauerstoff zu Kohlensäure, welche Reaction Bourgoing als für die organischen Säuren charakteristisch annimmt. Neben dieser normalen Oxydation geht gewöhnlich noch eine anormale einher, was sich durch die Annahme erklärt, dass ein Theil des Anhydrids sich der Oxydation durch den freien Sauerstoff entziehe, welcher dann die neben Kohlensäure etc. entstandenen Kohlenwasserstoffe weiter oxydire. In diesem Falle verbinden sich die unverbrannten Anhydridmoleküle mit dem Wasser zu Säurehydrat.

Da die Vorgänge bei der Electrolyse bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des electrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche man beobachtete. Man hat daher in neuerer Zeit versucht, den electrolytischen Vorgang auf eine andere Weise nachzuahmen. Gelang es z. B. aus den Silbersalzen das Silber auf entsprechende Weise zu entfernen, so mussten ungesättigte Reste entstehen, welche, in freiem Zustande nicht

*) Siehe Ann. Chim. Phys. [4] XIV, 157.

existenzfähig, der Zersetzung anheimfallen mussten. Diese Reste wären identisch mit jenen, welche bei der Electrolyse primär am positiven Pole sich abscheiden. Das geeignetste Mittel zur Entfernung des Silbers schien das Jod zu sein, wie aus dessen Eigenschaften hervorzugehen schien. Im Gegensatz zu den beiden anderen Elementen der Gruppe der Halogene, Chlor und Brom, ist das Jod ein fester Körper und besitzt eine sehr geringe Affinität zum Wasserstoff. Aus diesem letzteren Grunde bildet das Jod fast nie direkt Substitutionsprodukte*) und können solche erst dann entstehen, wenn der zu substituirende Wasserstoff durch ein Oxydationsmittel entfernt wird. Schon in seinen einfachsten Verbindungen, nämlich in denen mit Wasserstoff, zeigt das Jod ein vom Chlor und Brom abweichendes Verhalten (Chlorwasserstoff sehr contante Verbindung, Jodwasserstoff leicht zersetzbar). Aus diesen verschiedenen Eigenschaften zog Kekulé den Schluss, dass das Jod bei vielen chemischen Prozessen eine dem Chlor und Brom entgegengesetzte Rolle spielen würde. Viele von ihm in dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Ansicht.

Vor Schilderung des Verlaufes der Reactionen bei der Einwirkung von Jod auf die verschiedenen organischen Silbersalze sei es mir gestattet, der Untersuchungen einiger anderer Chemiker zu gedenken, welche mit den vorliegenden eine gewisse Aehnlichkeit haben. Von solchen sind folgende zu nennen:

Die Einwirkung von Brom: 1) Auf benzoësaures Silber**). Produkte der Einwirkung: Bromsilber, Benzoësäure und Brombenzoësäure. Die auf diesem Wege erhaltene Brombenzoësäure war identisch mit jener, welche bei der Einwirkung von Brom auf freie Benzoësäure entsteht.

2) Auf trockenes oxalsaures Silber***). Produkte: Brom-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 222.

**) Bunge. Ann. Chem. Pharm. Suppbd. VII, 123.

***) Bunge. Ann. Chem. Pharm. Suppbd. VII, 123.

silber und Kohlensäure ($C_2 O_4 Ag_2 + Br_2 = 2 CO_2 + 2 Ag Br$).

3) Auf bernsteinsaures Silber*): Bernsteinsäure, zugleich starker Geruch nach Buttersäure und Aethylenbromid.

4) Auf essigsaures Silber**): Bromsilber und ein Gemisch von Gasen, welches aus Kohlensäure und einem bromhaltigen Gase (Methylbromid [?], nach der Gleichung: $C_2 H_3 O_2 Ag + 2 Br = Ag Br + CO_2 + CH_3 Br$) bestand.

Einwirkung von Jodcyan auf essigsaures Silber***): Bildung von Jodsilber und essigsaurem Cyan ($C_2 H_3 CNO_2$?).

Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natron†): Neben Kohlensäure, Jodsilber und benzoësaurem Cyan eine Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation Verbindungen lieferte von der Zusammensetzung des Benzols, Jodbenzols und Bijodbenzols.

Einwirkung von Chlor auf salpetersaures Silber (Sainte — Claire — Deville):

$$Ag NO_3 + 2 Cl = Ag Cl + NO_2 Cl + O$$
$$Ag NO_3 + NO_2 Cl = Ag Cl + N_2 O_5.$$

Einwirkung von Jod auf salpetersaures Silber ($6 Ag NO_3 + 6 J = 5 Ag J + Ag JO_3 + 3 N_2 O_5$)††).

Weltzien†††) liess auch auf essigsaures und benzoësaures Silber Jod einwirken, in der Hoffnung, auf diesem Wege die Anhydride dieser beiden Säuren zu bekommen, nach den Gleichungen:

$$2 C_2 H_3 O_2 Ag + 2 J = 2 Ag J + \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} > O + O$$

$$2 C_6 H_5 COO Ag + 2 J = 2 Ag J + \begin{matrix} C_6 H_5 CO \\ C_6 H_5 CO \end{matrix} > O + O$$

---

*) Bunge. Ann. Chem. Pharm. Suppbd. VII, 123.
Ferner: Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXVII, 120.

**) A. Borodine. Jahresberichte d. Chem. 1861, 439.

***) Schützenberger. Jahresb. d. Chem. 1861, 349.

†) Schützenberger. loc. cit.

††) Weltzien. Ann. Chem. Pharm. XCI, 43.

†††) Ann. Chem. Pharm. XCI, 43.

Diese Versuche gaben aber ein negatives Resultat, indem bei dieser Reaction nur die Hydrate derselben auftraten.

K. Birnbaum hat die Zersetzung des essigsauren Silbers durch Jod *) eingehender studirt. Er erhielt beim schwachen Erhitzen der beiden Substanzen mit einander eine Flüssigkeit, eine grössere Menge Kohlensäure und ein von Kalilauge nicht absorbirtes, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, welches an den eigenthümlichen Geruch des Aethylens erinnerte. Die Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation Essigsäure und Essigsäuremethylaether, während die Analyse des Gases ergab, dass dasselbe aus Acetylen und Wasserstoff bestand. Bei stärkerem Erhitzen waren in dem Rückstand noch metallisches Silber und etwas Kohle vorhanden. Dieser letztere Umstand erklärt sich durch die Annahme, dass ein Theil des Silbersalzes sich in höherer Temperatur für sich zersetzt habe **). K. Birnbaum ist der Ansicht, dass die Bildung dieser Verbindungen durch zwei, nach verschiedenen Gleichungen neben einander verlaufende Reactionen veranlasst werde:

$$\text{I.}\quad 2\,C_2H_3O_2Ag + 2\,J = \left.\begin{matrix}CH_3\,CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O + CO_2 + 2\,Ag\,J.$$

$$\text{II.}\quad 4\,C_2H_3O_2Ag + 4\,J = C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + C_2H_2 + 2\,H + 4\,Ag\,J.$$

Weltzien ***) fasst diesen Vorgang so auf, dass in beiden Fällen Methylen gebildet werde; dieses bilde aber im ersten Falle mit Essigsäure Methylacetat,

$$CH_2 + C_2H_4O_2 = C_3H_6O_2,$$

während im zweiten zwei Moleküle Methylen in Acetylen und Wasserstoff zerfallen. Das Methylacetat könnte aber

*) Ann. Chem. Pharm. 151, 111.

**) Vgl. Chevenix, Gmelin's Lehrbuch der org. Chem. Bd. 4. Aufl. IV, 662.

***) Siehe Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. Jahrgang 2, 335.

vielleicht auch als Zersetzungsprodukt von Schützenberger's essigsaurem Jod betrachtet werden, nach den Gleichungen:

$$C_2 H_3 O_2 Ag + 2 J = Ag J + CH_3 COO J$$

$$2 CH_3 COO J = CH_3 COO CH_3 + CO_2 + J_2.$$

Wie der obige Versuch von K. Birnbaum zeigt, ist zwischen der Zersetzungsweise des Silberacetats durch Jod und jener der essigsauren Alkalien durch den galvanischen Strom eine gewisse Aehnlichkeit vorhanden. Hier wie dort wird dem Salze das Metall entzogen, hier wie dort wird das Hydrat der freien Säure regenerirt. Diese Thatsache legte die Frage nahe: würden auch die Silbersalze anderer organischer Säuren eine ähnliche Zersetzung durch Jod erleiden, wie die Hydrate und Alkalisalze derselben durch den elektrischen Strom? a priori war anzunehmen, dass dies der Fall sein würde, dass das Jod das Silber entfernen, und die übrig bleibenden Reste, welche identisch wären mit jenen, welche bei der Elektrolyse primär am positiven Pole sich abscheiden, tieferer Zersetzung anheimfallen würden. Auch wäre die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Schützenberger's essig- und benzoësaurem Jod ähnliche Verbindungen entstehen könnten.

Um diese interessante Frage zu entscheiden, haben K. Birnbaum und Julius Gaier*) die Silbersalze der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Weinsäure auf ihr Verhalten gegen Jod geprüft, und haben dabei Resultate erzielt, welche in der That eine gewisse Aehnlichkeit zwischen diesen beiden Prozessen als unzweifelhaft erscheinen lassen.

Bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der genannten Säuren finden nämlich folgende Reactionen statt:

1) Silber und Jod verbinden sich, wie vorauszusehen war, zu Jodsilber.

---

*) K. Birnbaum und Julius Gaier. Berliner Berichte VII, 1270. Julius Gaier: Ueber die Einw. von Jod auf die Silbersalze zweibasischer Säuren aus der Fettreihe, Inaug. Dissert. Freiburg 1881.

2) Der frei werdende ungesättigte Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff.

3) Der Sauerstoff wird nicht frei, sondern wirkt in statu nascendi auf einen Theil des Anhydrids ein und verbrennt dasselbe zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das Wasser bildet häufig mit dem anderen Theil desselben Säurehydrat oder Anhydrosäure. Die quantitativen Verhältnisse der Reactionen sind bei den verschiedenen Säuren verschieden. Während z. B. bei der Fumarsäure die Reaction ziemlich einfach verläuft, ist der Vorgang bei den meisten anderen Säuren ein ziemlich complicirter, indem bei denselben eine grosse Anzahl von Anhydridmolekülen in Wirkung treten. Die Aufstellung der Reactionsgleichungen bietet daher ziemliche Schwierigkeiten dar. Am einfachsten noch lässt sich die Reaction bei der Fumarsäure durch eine Gleichung ausdrücken. Die bei derselben neben einander verlaufenden Prozesse sind folgende:

$$C_4 H_2 O_4 Ag_2 + 2 J = 2 Ag J + C_2 H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + O.$$

$$5\ C_2 H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 5\ O = 4\ C_2 H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 3\ CO_2 + CO + H_2 O.$$

Qualitativ erfolgt die Zersetzung der fraglichen Silbersalze in analoger Weise. Immer treten als Zersetzungsprodukte auf: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Jodsilber und eine der ursprünglichen Säure ähnliche Verbindung (Anhydrid oder Anhydrosäure). Eine Ausnahme hiervon macht die Oxalsäure. Diese zerfällt einfach in Kohlensäure und Jodsilber. Das Hydrat kann hier nicht regenerirt werden, weil der Wasserstoff zur Bildung des nöthigen Wassers fehlt.

Wie man sieht, ist der Verlauf des Prozesses bei diesen Reactionen ein den Vorgängen bei der Elektrolyse analoger: Wie bei dieser am negativen Pole das basische Element (Wasserstoff oder Metall) abgeschieden wird und der ungesättigte Rest in Anhydrid und Sauerstoff zerfällt, welche dort in bekannter Weise auf einander einwirken,

so findet auch hier nach Entfernung des Silbers durch Jod Oxydation von Anhydrid durch Sauerstoff ein, nur ist der Verlauf des Oxydationsprozesses in beiden Fällen nicht immer derselbe. Während bei der Einwirkung von Jod auf die fraglichen Silbersalze immer freie Säure (oder Anhydrid oder Anhydrosäure) neben Kohlensäure und Kohlenoxyd auftritt, findet bei der Elektrolyse der meisten Säuren keine Regeneration von freier Säure statt, mit Ausnahme bei der Elektrolyse des malonsauren Natrons *), bei welcher die Reaction ähnlich der obigen verlief; vielmehr bilden sich dabei fette Säuren, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Nachdem nun die obigen Versuche zwischen der Zersetzungsweise der Silbersalze der fetten Säuren durch Jod und der Elektrolyse ihrer Alkalisalze eine gewisse Analogie festgestellt hatten, war es von Interesse, zu erfahren, ob sich diese Analogie auch für die Silbersalze der aromatischen Säuren würde nachweisen lassen. Nach den bei den Silbersalzen der fetten Säuren gemachten Erfahrungen sollte man erwarten dürfen, dass hier die Reactionen ähnlich verlaufen würden, dass also nach Fortnahme des Silbers durch Jod ein Zerfallen des Säurerestes in Anhydrid und Sauerstoff stattfinden möchte, und diese beiden letzteren dann in bekannter Weise auf einander wirken würden. In dieser Richtung von mir angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass bei der Zersetzung der Silbersalze der aromatischen Säuren durch Jod die Vorgänge wesentlich andere sind und mit den bei der Elektrolyse stattfindenden Verhältnissen in gar keiner Beziehung stehen. Während bei den Silbersalzen der fetten Säuren das Jod nur das Silber entfernt und den Säurerest intakt lässt, tritt bei jenen der aromatischen Säuren nach Fortnahme des Silbers das Jod in diesen Rest selbst ein und bildet mit

---

*) Compte rendu, 90, 608.

demselben Jodsubstitutionsprodukte. Diese Wirkungsweise des Jods ist sehr charakteristisch und von theoretischem Interesse. Denn bekanntlich wirkt dieses Element in Folge seiner geringen Affinität zum Wasserstoff nur bei Gegenwart von Jodsäure und Wasser oder eines Alkali substituirend: so entstehen, um ein Beispiel anzuführen, Jodsalicylsäuren nur bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, wobei neben Jodnatrium jodsaures Natron gebildet wird. Ausser den erwähnten Substitutionsprodukten bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der aromatischen Säuren neben Jodsilber noch Kohlensäure, und die Hydrate der betreffenden Säuren werden regenerirt. Diese Regeneration der freien Säuren aber ist nicht die Folge der Wechselwirkung zwischen bei den Reactionen primär gebildetem Anhydrid und Sauerstoff, sondern sie ist vielmehr durch ganz andere, rein chemische Vorgänge bedingt, welche mit den elektrolytischen Prozessen gar nichts gemein haben. Die Bildung von Anhydriden ist nämlich mit Ausnahme des der Phtalsäure bei keiner andern der untersuchten Säuren beobachtet worden, und es lässt sich das Auftreten der freien Säuren nur durch die Annahme erklären, dass bei den fraglichen Reactionen Jodwasserstoffsäure gebildet werde, welche auf ein Molekül unzersetzten Silbersalzes in der Weise einwirke, dass Jodsilber und freie Säure entsteht.

An dieser Stelle soll die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Benzoësäure, Salicylsäure und Phtalsäure näher erörtert werden.

Benzoësaures Silber liefert, der Einwirkung des Jods unterworfen: Jodsilber, Kohlensäure und Metajodbenzoësäure. Salicylsaures Silber gibt bei gleicher Behandlung: Jodsilber, Kohlensäure, Mono- und Bijodsalicylsäure. Eine Ausnahme gegenüber diesen beiden Säuren macht die Phtalsäure. Das Silbersalz der Phtalsäure gibt nämlich unter der obigen Bedingung Jodsilber, jodsaures Silber und Phtalsäureanhydrid; das Hydrat wird hier nicht regenerirt.

Die folgenden Versuche wurden in nachstehender Weise ausgeführt.

Gleiche Moleküle Silbersalz und Jod wurden innig mit einander gemischt in eine Retorte gebracht, welche mittelst eines gut schliessenden Korkes mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden war. An dieser letzteren wurde ein Liebig'scher Kühler angebracht, welcher an seinem oberen Ende mit einer Gasleitungsröhre verbunden wurde, die in ein Kölbchen mit Kalkwasser mündete. Die Retorte wurde im Oelbade erhitzt. Um zu constatiren, ob und welche Gase bei den betreffenden Reactionen auftreten, wurde das Gemisch von Silbersalz und Jod in Glasröhren erhitzt, und etwaige Gase über Natronlauge aufgefangen. Ich habe aber bei keinem der Versuche das Auftreten irgend eines anderen Gases als Kohlensäure beobachtet. Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche selbst über.

Einwirkung von Jod auf benzoësaures Silber.

Das benzoësaure Silber wurde durch Behandlung von benzoësaurem Ammonium mit Silbernitrat erhalten. Dasselbe fiel in flockigen Massen mikroskopischer Krystalle, nicht amorph; es wurde nach der Filtration und nach Entfernung des überschüssigen Silbernitrats über Schwefelsäure getrocknet. Die Silberbestimmung ergab folgenden Silbergehalt:

0,2455 Gr. Silbersalz gaben 0,1150 Gr. Ag = 46,8 % Ag:
Die Formel $C_6 H_5 COO Ag$ verlangt 47,1% Ag.

Bei dem ersten Versuche wandte ich auf ein Molekül Silbersalz ein Atom Jod an, so dass das Jod gerade ausgereicht haben würde, das vorhandene Silber in Jodsilber zu verwandeln. Beide Substanzen wurden fein pulverisirt und innig mit einander gemischt in dem oben beschriebenen Apparate erhitzt. Schon bei 120° C. sublimirten Benzoësäure und Jod; bei 150—152° C. trat plötzlich eine sehr heftige, nur wenige Augenblicke andauernde Reaction

ein, unter Entwickelung einer kleinen Menge von Kohlensäure. Als die Temperatur des Oelbades auf 156° C. gestiegen war, wurde ein Theil des Retorteninhaltes flüssig. Ich liess zur Vollendung der Einwirkung die Temperatur bis auf 180° C. steigen und erhielt dieselbe dann über eine Stunde constant. Nach dem Erkalten wurde der grösste Theil des Sublimats aus dem Halse der Retorte mechanisch entfernt und das bräunlich gefärbte Produkt der Einwirkung mehrmals mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt.

Der von freiem Jod rothbraun gefärbte alkoholische Auszug wurde zur Entfernung des Jods mit metallischem Quecksilber geschüttelt und der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt. Nach dem Verdunsten des letzten Restes unter dem Exsiccator über Schwefelsäure, blieb eine weisse krystallinische Masse zurück, welche den Schmelzpunkt 156—158° C. zeigte. Aus diesem letzteren Umstande glaubte ich auf die Anwesenheit von Orthojodbenzoësäure schliessen zu dürfen, welche bekanntlich ebenfalls bei dieser Temperatur schmilzt. Im Laufe der Untersuchung jedoch hat sich das Produkt als ein Gemenge verschiedener Körper erwiesen. Um diese letzteren durch ihre etwaige verschiedene Löslichkeit von einander zu trennen, wurde dasselbe zuerst mit kaltem und zuletzt mit heissem Petroleumäther ausgeschüttelt. Nach dieser Behandlung blieb eine geringe Menge eines amorphen, harzartigen Körpers zurück, welchen ich nicht untersuchen konnte.

Aus der Lösung in kaltem sowohl, wie in heissem Petroleumäther schieden sich weisse Krystallwarzen aus, welche bei 127—128° C. schmolzen. Da denselben Spuren eines Oeles anhafteten, so war es unzweifelhaft, dass sie keine reine Verbindung, sondern noch ein Gemenge waren. Es wurde daher die Trennung auf folgende Weise versucht; sie wurden mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und mit wässrigem Natriumcarbonat behandelt.

Es fand eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure statt, vorhandene Säuren gingen als Natriumsalze in Lösung, und ein gelbbraun gefärbtes, an den eigenthümlichen Geruch des Diphenyls erinnerndes Oel blieb zurück. Die Lösung der Natriumsalze wurde durch einen Scheidetrichter von dem Oele getrennt und die Säuren durch Salzsäure niedergeschlagen. Die weisse, amorphe Masse wurde aus Wasser umkrystallisirt und ihr Schmelzpunkt bei 125° C. gefunden. Da dieselbe auch Jod enthielt, so unterlag es nunmehr keinem Zweifel, dass sich ausser der freien Benzoësäure noch eine andere, jodhaltige Säure bei der Reaction gebildet hatte. Sie wurde in Wasser gelöst und durch chemisch reines Bariumcarbonat in Bariumsalz übergeführt.

Die Lösung der Bariumsalze wurde vorsichtig auf dem Wasserbade concentrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Ich komme weiter unten auf dieselben zurück. Das Oel, welches sich bei Behandlung des Gemenges mit Wasser und Natriumcarbonat abgeschieden hatte, werde ich ebenfalls später erwähnen.

Da, wie der obige Versuch gezeigt, das Jod substituirend gewirkt hat, so musste bei der angewandten Menge Jod der Rückstand in der Retorte noch unzersetztes Silbersalz enthalten. Und in der That habe ich durch wiederholtes Auskochen desselben mit Wasser etwa die Hälfte des angewandten Silbersalzes wiedergewonnen, nur war dasselbe durch Spuren eines jodhaltigen Produktes verunreinigt. Nach dieser Behandlung enthielt der letzte Rückstand nur noch Jodsilber.

Nach den Erfahrungen, welche ich bei dem ersten Versuche gemacht hatte, liess ich bei dem zweiten gleiche Moleküle Silbersalz und Jod auf einander wirken; letzteres wandte ich in geringem Ueberschusse an, weil immer bei der Erwärmung ein kleiner Theil des Jods durch Sublimation der Reaction entzogen wird.

Auch unter diesen veränderten Verhältnissen trat bei

150° C. die oben erwähnte, stürmische Reaction ein, auch hier wurde die Entwicklung von etwas Kohlensäure beobachtet. Ob auch hier bei 150° C. der Inhalt der Retorte theilweise flüssig wurde, konnte nicht festgestellt werden, weil das reichliche Sublimat von Benzoësäure und Jod den Einblick in das Innere der Retorte verhinderte. Nach mechanischer Entfernung des Sublimats wurde das Produkt der Einwirkung, wie oben angegeben, mit heissem absolutem Alkohol ausgelaugt. Nach Verdunsten des Alkohols blieb dieselbe krystallinische Masse wie beim ersten Versuche zurück, sie schmolz ebenfalls bei 156—158° C. Sie wurde auf dem Wasserbade mit Wasser erwärmt und unter beständigem Digeriren mit einem Glasstabe so lange mit Natriumcarbonat behandelt, bis man sicher sein konnte, dass jede Spur von Säure entfernt war. Die Temperatur des Wasserbades darf man dabei nicht zu hoch steigen lassen, weil sonst leicht theilweise Zersetzung des Oeles eintritt.

Das durch Salzsäure abgeschiedene Gemisch der Säuren schmolz bei 126° C. und war jodhaltig. Dasselbe wurde durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat in die betreffenden Bariumsalze verwandelt. Die erste Krystallisation lieferte ein weisses Bariumsalz, welches identisch ist mit dem beim ersten Versuche erhaltenen. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 130° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Bariumbestimmung gab folgende Zahlen: 0,2878 Gr. Bariumsalz gaben 0,10680 Ba SO_4 = 21,8% Ba. Die Formel $(C_6 H_4 J COO)_2$ Ba verlangt ohne Krystallwasser 21,7% Ba.

Die isolirte Säure schmolz genau bei 186° C.; dieselbe ist also Metajodbenzoësäure*). Das analysirte Salz löste sich nur schwierig in heissem Wasser auf. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung schied sich mit dem Bariumsulfat die Metajodbenzoësäure in schönen, weissen Flocken ab. Es gelang nicht,

*) Cunze u. Hübner. Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 108.

dieselben durch längeres Erhitzen zu lösen, erst auf Zusatz von Alkohol lösten sie sich vollständig auf, schieden sich aber beim Erkalten gleich wieder ab. Das schwefelsaure Barium musste deshalb auf dem Filter durch Alkohol von denselben getrennt werden.

Die letzte Krystallisation lieferte ein weisses, perlmutterglänzendes Salz, welches nach dem Trocknen bei 100° C. folgenden Gehalt an Barium zeigte:

I. 0,3152 Gr. Salz gaben 0,1919 Gr. Ba SO_4 = 0,1128 Gr. Ba = 35,7 % Ba;

II. 0,2995 Gr. Salz lieferten 0,1824 Gr. Ba SO_4 = 0,10724 Gr. Ba = 35,8 % Ba.

Die Formel des wasserfreien benzoësauren Bariums verlangt 36,1 % Ba.

Die freie Säure schmolz bei 118—119° C. und war jodfrei. Das in Wasser leicht lösliche Salz erwies sich also als benzoësaures Barium.

Nach Behandlung des Produktes der Einwirkung mit absolutem Alkohol wurde dasselbe mit Wasser ausgekocht; das Wasser hatte aber aus ihm nichts aufgenommen, woraus hervorgeht, dass sich diesmal alles angewandte Silbersalz an der Reaction betheiligt hatte.

Die bei dem ersten Versuche entstandene harzartige Verbindung, welche bei Behandlung des Säuregemisches mit Petroleumäther erhalten wurde, hatte sich bei dem zweiten nicht gebildet.

Das bei Behandlung des Gemenges mit Wasser und Natriumcarbonat abgeschiedene Oel, welches identisch ist mit dem beim ersten Versuche erwähnten, erstarrte nach mehrtägigem Stehen grösstentheils krystallinisch. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst vom anhaftenden Oele befreit und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurden prachtvolle, durchsichtige, rhombische Täfelchen erhalten, welche bei 128° C. flüssig wurden und jodhaltig waren. Leider hatten sich dieselben nur in verschwindend kleiner Menge ge-

bildet; so dass eine auch nur annähernde Feststellung ihrer Natur unmöglich war.

Bei der Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat verlaufen demnach verschiedene Reactionen nach verschiedenen Gleichungen neben einander. Die Hauptreaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6 H_5 COO Ag + 2 J = Ag J + C_6 H_4 J COO H.$$

Die Entwicklung von Kohlensäure und die Bildung von freier Benzoësäure ist nach dem Obigen nicht mit Bestimmtheit zu erklären, höchst wahrscheinlich aber ist es, dass dieselben durch folgende Reactionen veranlasst werden:

$$C_6 H_5 COO Ag + 4 J = C_6 H_4 J_2 + CO_2 + H J + Ag J$$

und $C_6 H_5 COO Ag + H J = Ag J + C_6 H_5 COO H.$

Diese Annahme wird wesentlich durch die Thatsache unterstützt, dass das Para-Bijodbenzol Kekulé's*) bei 127° C. schmilzt, wonach jene oben erwähnten, in kleiner Menge erhaltenen Krystalle aus Para-Bijodbenzol bestanden haben können.

Bei Ausserachtlassung dieser Thatsache, hielt ich die fragliche Verbindung anfangs für ein einfach jodirtes Diphenyl**); vergleicht man jedoch die Schmelzpunkte des Paradijodbenzols und des von mir bei der Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat erhaltenen Körpers, so kann über die Natur des letzteren kein Zweifel obwalten.

Das Bijodbenzol wurde zuerst von Schützenberger***) bei der Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natron erhalten. Auf gewöhnlichem Wege erhielt es Kekulé durch succesive Behandlung von Benzol mit Jod und Jodsäure bei Gegenwart von Wasser. Nach ihm stellt das Paradijodbenzol kleine Plättchen dar vom Schmelzpunkt 127° C.

Einwirkung von Jod auf salicylsaures Silber.

Das salicylsaure Silber, aus salicylsaurem Ammonium und Silbernitrat erhalten, stellte ein weisses, amorphes

*) Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 157.

**) Berichte der deutsh. chem. Gesellschaft, 1882, 456.

***) Jahresberichte d. Chem. 1862, 251.

Pulver dar, welches nach dem Trocknen folgenden Silbergehalt zeigte:

0,6400 Gr. Silbersalz hinterliessen beim Glühen
0,2820 Gr. Ag = 44,04 % Ag.

Die Formel $C_6 H_4 O H COO Ag$ verlangt 44,08 % Ag.

Nach der Erfahrung, welche ich bei dem benzoësauren Silber gemacht hatte, wandte ich bei dem salicylsauren Silber ebenfalls gleiche Moleküle Silbersalz und Jod an.

Während benzoësaures Silber und Jod bei gewöhnlicher Temperatur ohne jede Einwirkung auf einander sind, trat beim Zusammenreiben von salicylsaurem Silber und Jod eine sehr heftige, stürmische Reaction ein unter ziemlich starker Erwärmung. Das braune Produkt haftete so energisch an der Reibschale an, dass es nur mit Mühe daraus entfernt werden konnte. Ich habe daher bei einem zweiten Versuche in folgender Weise verfahren: Beide Substanzen wurden zuerst für sich fein pulverisirt und dann in die Retorte gebracht, in welcher die Reaction verlaufen sollte. Durch vorsichtiges Schütteln derselben wurde das Gemenge möglichst innig gemacht. Schon bei geringer Erwärmung trat die oben erwähnte, stürmische Reaction ein unter Entwicklung einer kleiner Menge von Kohlensäure. Bei etwa 100° C. sublimirten Jod und freie Salicylsäure; letztere in beträchtlicher Menge. Das Produkt der Einwirkung wurde anderthalb Stunden bis auf 200° C. erhitzt und nach dem Erkalten ebenso, wie es bei der vorhergehenden Säure beschrieben ist, mit heissem absolutem Alkohol extrahirt. Nach dieser Behandlung enthielt der Rückstand nur Jodsilber.

Der auch nach Entfernung des Jods durch metallisches Quecksilber rothbraun gefärbte alkoholische Auszug hinterliess nach Entfernung des Alkohols eine braune, dickflüssige Masse, welche nach längerem Stehen zu einem festen, harten Körper eintrocknete, an dessen Oberfläche sich feine, weisse Nadeln ansetzten, welche durch den Schmelzpunkt und die Reaction mit Eisenchlorid als freie Salicylsäure

erkannt wurden. Er wurde ebenfalls mit Wasser und Natriumcarbonat behandelt. Während aber bei der vorhergehenden Säure zwei- bis dreimalige Wiederholung dieser Behandlung genügte, jede Spur von Säure aus den andern Produkten zu entfernen, musste dieselbe im vorliegenden Falle sehr oft und zwar bei gesteigerter Temperatur des Wasserbades wiederholt werden, weil die Natriumsalze der Jodsalicylsäuren sich ziemlich schwierig in heissem Wasser auflösen. Es entwichen grosse Mengen von Kohlensäure, die Säuren gingen nach und nach in Lösung und eine geringe Menge eines braunen, theerartigen Körpers, welcher unter Wasser schmolz und jodhaltig war, blieb zurück. Ein Theil desselben ging mit den Natriumsalzen in Lösung, fiel aber auf Zusatz von Salzsäure mit den Säuren nieder; durch Wasser konnte er von den letzteren getrennt werden. Das Gemenge der freien Säuren hatte den Durchschnittsschmelzpunkt 165° C. Durch Kochen desselben mit Wasser und Bariumcarbonat wurde es in die entsprechenden Bariumsalze übergeführt.

Die erste Krystallisation lieferte ein weisses Krystallpulver, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 150° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,3870 Gr. Bariumsalz gaben 0,9640 Ba SO_4 = 0,566 Gr. Ba = 14,6 % Ba.

II. 0,3125 Gr. Bariumsalz lieferten 0,7737 Gr. Ba SO_4 = 0,4549 Gr. Ba = 14,5 % Ba.

Die Formel $(C_6 H_2 J_2 O H COO)_2$ Ba verlangt 14,9 % Ba.

Die Jodbestimmung ergab folgenden Gehalt an Jod:

0,2151 Gr. Substanz gaben 0,2589 Gr. Ag J = 0,13991 Gr. J = 64,94 % J.

Die Theorie verlangt 65,2 % J.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass das analysirte Salz bijodsalicylsaures Barium ist. Dasselbe löste sich äusserst schwierig in heissem Wasser. Beim Fällen des Bariums mit Schwefelsäure schied sich mit dem Barium-

sulfat die Bijodsalicylsäure in weissen Flocken ab, welche sich erst auf Zusatz von Alkohol vollständig auflösten. Bei der Schmelzpunktbestimmung zersetzte sich dieselbe im Schmelzröhrchen zwischen 215—218° C., ohne zu schmelzen. Nach Lautemann*) tritt die Zersetzung der Bijodsalicylsäure bei 212° C. ein.

Die zweite Krystallisation lieferte ein Krystallpulver vom Aussehen des jodsalicylsauren Bariums. Dasselbe hatte sich in grösster Menge bei der Reaction gebildet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, lieferte es bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3680 Gr. Salz gaben 0,1249 Gr. Ba SO_4 = 0,07343 Gr. Ba = 19,95 % Ba;

II. 0,2762 Gr. Salz gaben 0,1273 Gr. Ba SO_4 = 0,07485 Gr. Ba = 19,89 % Ba.

Die Formel $(C_6 H_3 J O H COO)_2 Ba$ verlangt 20,6 % Ba.

III. 0,3330 Gr. der freien Säure lieferten 0,2946 Gr. Ag J = 0,1592 Gr. J = 47,8 % J.

Die Formel $C_6 H_3 J O H COO H$ verlangt 48,1 % J.

Das zuletzt analysirte Salz löste sich ziemlich leicht in heissem Wasser auf und auch die isolirte Säure war viel leichter in heissem Wasser löslich, als die Bijodsalicylsäure; sie schmolz bei 184° C.**)

Die Jodbestimmungen wurden in nachstehender Weise ausgeführt:

Die gewogenen Mengen der beiden Säuren wurden in einem Kölbchen in verdünntem Alkohol gelöst und in die Lösung Natriumamalgam gebracht. Nach 24 Stunden hatte die Wasserstoffentwicklung aufgehört. Es wurde nun filtrirt, das Kölbchen mehrmals mit Alkohol ausgespült und

*) Ann. Chem. Pharm. 120, 299.

**) Liechti. Ann. Chem. Pharm. Suppbd. 7, 136.

das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salpetersäure mit Silbernitrat versetzt. Der schön gelbe Niederschlag von Jodsilber wurde dann nach den bekannten Methoden der analytischen Chemie weiter behandelt.

Ich hatte diese Methode der Jodbestimmung der gewöhnlichen vorgezogen, weil ich beim Glühen der jodhaltigen Substanzen mit Aetzkalk nicht unbedeutende Differenzen in den Analysen erhalten habe.

Die letzte Mutterlauge lieferte Krystalle, welche sich schon durch ihr äusseres Ansehen als unrein erwiesen und zur Analyse nicht ausreichten. Es gelang aber, die Säure aus dem Salze abzuscheiden. Dieselbe schmolz bei 148° C., war jodfrei und zeigte die charakteristische Reaction der Salicylsäure gegen Eisenchlorid. Die Säure bestand also aus nicht ganz reiner Salicylsäure.

Bei der Einwirkung von Jod auf salicylsaures Silber finden demnach folgende Reactionen statt:

I. $C_6 H_4 O H COO Ag + 2 J = Ag J + C_6 H_3 J O H COO H.$

II. $C_6 H_4 O H COO Ag + 2 J_2 = Ag J + C_6 H_2 J_2 O H COO H + H J.$

III. $C_6 H_4 O H COO Ag + H J = Ag J + C_6 H_4 O H COO H.$

Das Auftreten von Spuren von Kohlensäure dürfte in Zusammenhang stehen mit der Bildung der kleinen Menge des oben erwähnten theerartigen Körpers, welchen ich nicht untersuchen konnte. Möglicherweise ist derselbe Trijodphenylsäure, $C_6 H_2 J_3 O H$, durch die Zersetzung von bei der Reaction gebildeter Trijodsalicylsäure*) entstanden nach den Gleichungen:

$$C_6 H_4 O H COO Ag + 3 J_2 = Ag J + C_6 H J_3 O H COO H + 2 H J$$

und $C_6 H J_3 O H COO H = CO_2 + C_6 H_2 J_3 O H.$

Die hier zum zweiten Male auftretende Jodwasserstoff-

*) Lautemann. Ann. Chem. Pharm. 120, 299.

säure könnte dann wie oben nach Gleichung III auf zwei andere Moleküle Silbersalz einwirken und freie Salicylsäure regeneriren. Das Auftreten der beträchtlichen Menge von freier Säure bei der Reaction würde durch diese Annahme ihre Erklärung finden.

Einwirkung von Jod auf neutrales phtalsaures Silber.

Das zu dem Versuche benutzte Silbersalz enthielt 56,8 % Ag, wie aus folgenden Daten ersichtlich:

0,4790 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,2730 Grm. Ag = 56,8 % Ag. Die Theorie verlangt 56,9 % Ag.

Wesentlich anders als bei den beiden vorhergehenden Säuren gestaltet sich die Sache bei der Phtalsäure. Das phtalsaure Silber, zu dessen Zersetzung die Menge Jod ausreicht, welche nöthig ist, das vorhandene Silber in Jodsilber zu verwandeln, bildet nämlich unter der Einwirkung des Jods neben Jodsilber jodsaures Silber und Phtalsäureanhydrid. Der Versuch wurde wie bei den ersten Säuren ausgeführt. Beim Erhitzen des fein pulverisirten Gemisches von gleichen Molekülen Silbersalz und Jod verlief die Reaction sehr langsam. Das Auftreten irgend eines gasförmigen Produktes wurde nicht beobachtet. Bei etwa 120° C. sublimirten Jod und schöne lange Nadeln, welche bei 127° C. flüssig wurden und aus Phtalsäureanhydrid bestanden. Ich liess die Temperatur bis auf nahezu 170° C. steigen und erhielt dieselbe dann eine Stunde constant. Nach dem Erkalten wurde das Sublimat mechanisch entfernt und der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Der Alkohol hatte nur etwas Phtalsäureanhydrid aufgenommen, andere organische Substanzen waren nicht zugegen.

Das nach Behandlung mit Alkohol zurückgebliebene fast weisse Produkt wurde mit Ammoniak extrahirt. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade

schieden sich metallisch glänzende Krystalle von jodsaurem Silber aus. Der letzte Rückstnnd bestand jetzt nur aus Jodsilber.

Die geschilderten Reactionen verlaufen nach folgender Gleichung:

$$3\ C_6\ H_4 \begin{matrix} COO\ Ag \\ COO\ Ag \end{matrix} + 6\ J = 5\ Ag\ J + Ag\ JO_3 + 3\ C_6\ H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O.$$

Bei der Einwirkung von Jod auf neutrales phtalsaures Silber nähert sich also der Verlauf des Prozesses jenem bei den Silbersalzen der zweibasischen Säuren aus der Fettreihe*), nur wird das Endresultat durch die Widerstandskraft des Phtalsäureanhydrids gegen Oxydation wesentlich beeinflusst.

Einwirkung von Jod auf neutrales terephtalsaures Silber.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle beider Substanzen mit einander trat bei 190° C. eine heftige Reaction ein unter Entwicklung einer kleinen Menge von Kohlensäure. Unter den Einwirkungsprodukten liess sich mit Sicherheit regenerirte Säure nachweisen; ebenso ein in Alkohol und Aether unlösliches, braun gefärbtes, jodhaltiges Produkt, welches wegen seiner harzigen Beschaffenheit und geringen Menge nicht untersucht werden konnte.

*) Julius Gaier. Ueber die Einw. von Jod auf die Silbers. der zweib. Säuren aus d. Fettreiche. Inaug. Diss. Freiburg 1881.